



特許願

後記なし

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

00009

昭和46年12月3日

特許長官 井土武久殿

1. 発明の名称

ホウカウツアミンの安定化方法

2. 発明者

住所 千葉県二原市有家台西二丁目5番地
氏名 山内 勝吉

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名前 (588) 三井石油化学工業株式会社
代表者 トヨイチヤジ
島居保信

4. 代理人 T100

住所 東京都千代田区霞が関三丁目5番地
三井石油化学工業株式会社 内
氏名 (9089) 弁理士 山口 和

⑪特開昭 48-61435

⑬公開日 昭48.(1973) 8. 28

⑫特願昭 46-97178

⑭出願日 昭46(1971)12.3

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号

⑮日本分類

634943

16.C31/1

明細書

1. 発明の名称

芳香族アミンの安定化方法

2. 特許請求の範囲

芳香族アミンにホスフィン、アリニン酸エステル
およびリン酸エステルからなる群より選ばれた有
機リン化合物を添加することを特徴とする芳香族
アミンの安定化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族アミンにリンの化合物を添加す
ることにより芳香族アミンの空気、光および熱に
対する着色の安定性を改善する方法に関するもの
である。一般に芳香族アミンは製造直後実質的に無色で
あるが、貯蔵中空気等と接触すると急速に着色し
てくる。そしてこの着色の度合は熱、光または酸
素等に曝露されることにより促進される。例えば
アニリン、トルイジン、キシリジンのようなモノ
アミンベンゼン類は1日以内に顕著な着色を示し

著しく商品価値を低下させるのみならず誘導品の
品質を悪化させるのが現状である。ウレタン等の
合成樹脂製造中間体、医薬品または染料等の原料
として芳香族アミンが使用される際に、原料アミ
ン類が光または熱で着色すると最終商品に重大な
影響を与えるため、芳香族アミンを光、熱、酸素
などに対して着色せず安定化させることは工業的
に重要な課題である。

芳香族アミンの安定化法に関して従来多数提案
されている。例えば米国特許2,414,307号に
は2,4ジメチル-6-ターシャリーブナルフエ
ノールを添加する方法が、米国特許2,910,869
号には豆蔻油と2,6ジターシャリーブナル
-ターメルフエノールとの反応生成物を500~
5,000ppm添加する方法が、米国特許2,92
2,310号にはソジウムポロハイドライドおよび
カリウムポロハイドライドを10~150ppm
添加する方法が記載されている。しかるに本発明
者が上記公知の方法をアニリンについて追試した
結果、2,4ジメチル-6-ターシャリーブナル

特開 昭48-61435(2)

N-モノエチルアニリン、ジフェニルアミンの如き第二級芳香族アミンなどあげることが特にできる。これらの芳香族アミンは個々の基本的物性に基因して空気、熱および光で促進される品質悪化の度合や速度は異なるが、本発明の安定剤の添加により従来公知の安定剤に比べはるかにすぐれた褐色の安定性向上の効果を表する。

本発明において添加される有機リン化合物はホスフィン、亜リン酸エステルおよびリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物である。ホスフィンとしては一般式

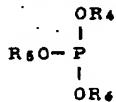


但し、式中、R₁、R₂、R₃は水素、アルキル基、シクロアルキル基又はアリル基であるが、R₁、R₂、R₃のうち少くとも一つがアルキル基、シクロアルキル基又はアリル基である。

で表わされるものであり、具体的にはジイソプロ

ピルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等をあげることができる。

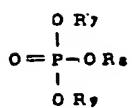
亜リン酸エステルは一価または多価アルコールの亜リン酸エステル、一価または多価フエノールの亜リン酸エステルをいい、一般式



式中、R₄、R₅、R₆は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリル基であるが、R₄、R₅、R₆のうち少くとも一つがアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基またはアリル基である。またR₅、R₆が直接炭素原子で連結され環状を形成していくてもよく、更にR₅、R₆が酸素原子を経て他のリン原子と結合しジホスファイトを形成

してもよい。
で表わされるものであり、具体的には亜リン酸ジメチルエステル、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、亜リン酸トリデシルエステル、亜リン酸ジイソプロピルエステル、亜リン酸トリス(2-エチルヘキシル)エステル、亜リン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)エステル、亜リン酸トリス(ブトキシエチル)エステル、亜リン酸トリエニルエステル、亜リン酸トリクレジルエステル、亜リン酸トリス(ノニルジエニル)エステル、亜リン酸ジフェニル(トリデシル)エステル、ジステアリルベンタエリスリチルジホスファイト、テトラフェニルチトラトリデシルベンタエリスリチルテトラホスファイト、テトラフェニルジプロピレンクリコールジホスファイト等をあげることができる。

リン酸エステルは一価または多価アルコールのリン酸エステル、または一価または多価フエノールのリン酸エステルをいい、一般式



- 但し、式中 R_1 、 R_2 または R_3 は水素、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリル基であるが、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも一つがアルキル基、ヒドロアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、またはアリル基である。また R_2 、 R_3 が直接炭素原子で連結され環状を形成してもよく、更に R_2 、 R_3 が酸素原子を経て他のリン原子と結合しジホスフェイトを形成してもよい。
- で表わされるものであり、具体的にはリン酸ジメチルエステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリブチルエ斯特ル、リン酸ジイソプロピルエ斯特ル、リン酸ジヘプチルエ斯特ル、リン酸トリエニルエ斯特ル、リン酸トリクレジルエ斯特ル、テトラノンタリデシルベンタエリスリチル・テトラノンホスフェイトなどあげることができる。

(5) American Society for Testing and Materials) D / 209 - 63 の標準溶液の色と比較して求めた値であり、熱安定性に関してはガードナーで表し、ASTM D - 1544 - 63 T の方法により求めた値である。

実施例 1

(10) アニリン(色相、ハーゼン数 30)に亞リン酸トリエニルエ斯特ルを第 1 表の如く使用量を変えて添加し、光安定性、熱安定性を試験した。その結果を第 1 表に示した。光安定性は試料を 25×25 のバイレックス硝子製容器に入れ、高圧水銀ランプ (450W) で 5 分間照射したのち、色相(ハーゼン数)を測定した。

(15) また熱安定性は冷却器を備えた 100mL ソックレスーフラスコに試料 50mL を入れ、 180°C のオイルバス中で 100 分間加熱したのち色相(ガードナー)を測定したものである。

特開 昭48-61435(3)

これら本発明方法において添加される有機リン化合物は芳香族アミンに対する溶解性は優れ、かつ、着色に対する安定性も顕著に向上了し、好適である。

本発明において使用される芳香族アミンの添加量は芳香族アミンの種類、安定剤の種類、芳香族アミンの使用される分野により変化するものであるが、通常芳香族アミンに対して重量比で 1 ppm ないし 1%、好ましくは 5 ppm ないし 500 ppm の範囲である。

本発明の有機リン化合物は種々の芳香族アミンの空気、光、熱に対する着色の安定性を改善せしめる効果を奏するが、特に熱に対する着色の安定性向上せしめる効果を有する。

本発明の有機リン化合物はそのもの单独で使用することができるが、有機リン化合物に他の公知の安定剤を併用し使用することもできる。

以下実施例により本発明を更に説明する。

実施例において芳香族アミンの色相は光安定性に関してはハーゼン数で表し、ASTM (Ame-

第 1 表

亞リン酸トリエニル エ斯特ル添加量 ppm	光安定性 (ハーゼン)	熱安定性 (ガードナー)
0	440	14
1	300	11
5	250	9
10	200	5
100	200	4
300	250	4

実施例 2～5、比較例 1～3

実施例 1 の方法において亞リン酸トリエニルエ斯特ルの代りに第 2 表に掲げた種々の有機リン化合物を 10 ppm 添加し、実施例 1 と同様に光安定性および熱安定性を測定した。その結果を第 2 表に示した。比較のため公知の安定剤を使用し同様の実験をおこない同表に併記した。

第 3 表

	有機リン化合物 種類	光安定性 (～ピーチ)	熱安定性 (ガードナー)
実施例 5	トリフェニルホスファイト	250	?
6	ジステアリルベンタエリスリチルホスファイト	200	?
7	テトラフェニルアトラリデンアルゼンタエリスリチルホスファイト	200	6
8	テトラフェニルブロビレングリコルホスファイト	250	6
9	亜リン酸トリス(ヨーチルヘキシル)エステル	250	?
10	リン酸トリフルエスチル	250	?
11	リン酸トリクリアルエスチル	250	?
比較例 1	ヨウ素メチル-6-ヒドロキシ-2-エノール	300	12
2	メチカルクエノールと五硫化リンとの反応生成物	300	13

実施例 2～10 特開 昭48-61435 (4)

第3表記載の芳香族アミンに同表記載の有機リン化合物100ppmを添加し、実施例と同様に光安定性および熱安定性を測定しその結果を第3表に示した。尚比較のため安定剤の添加なしに同様の実験をおこない同表に併記した。

第 3 表

実施例	芳香族アミン の種類	有機リン化合物 の種類	光安定性	熱安定性
9	ジフェニルアミン	テトラフェニルアトラリデンアルゼンタエリスリチルホスファイト リン酸トリエニルエスチル 無 添加	300 300 800	10 10 15
10	アートルイシン	テトラフェニルアトラリデンアルゼンタエリスリチルホスファイト リン酸トリフルエスチル 無 添加	300 300 600	?

出版人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山口 和

-11-

-12(完)-

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 委任状 1通
- (3) 領書副本 1通
- (4) (通)

6. 前記以外の発明者

イターラ ユクシユクダイヒル
千葉県市原市有秋台東三丁目5番地

ハス イ ヒロシ
達井 寛

イターラ ユクシユクダイヒル
千葉県市原市有秋台西二丁目6番地

ムラ シゲ ノリオ
村重憲生